

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-133531

(43)Date of publication of application : 16.07.1985

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 58-241052

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1983

(72)Inventor : OKITA TSUTOMU
HASHIMOTO HIROSHI
MUKODA YOSHIHITO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic tape having good winding style, excellent S/N, etc. by forming an intermediate layer contg. polyurethane having ≥2 (meth) acryloyl groups in one molecule at the intermediate of a nonmagnetic base having specific surface roughness and a magnetic layer and irradiating radiations thereto.

CONSTITUTION: An intermediate layer is provided between a nonmagnetic base having ≥0.01μ surface roughness and a magnetic layer by coating polyurethane acrylate having ≥2 acryloyl groups or methacryloyl groups in one molecule then irradiating radiations such as electron rays, UV rays thereto to polymerize and cure the layer. The magnetic layer of a coating type including magnetic powder or by vapor deposition of a ferromagnetic metal is formed on the intermediate layer. A back coat layer is provided on the rear of the base if necessary. The recording medium which obviates generation of a winding trouble, has high adhesion strength between the base and the magnetic layer and has an excellent electromagnetic transducing characteristic and durability is thus obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑫公開特許公報 (A) 昭60-133531

⑬Int.Cl.
G 11 B 5/704識別記号 厅内整理番号
7350-5D

⑭公開 昭和60年(1985)7月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 磁気記録媒体

⑯特 願 昭58-241052

⑯出 願 昭58(1983)12月22日

⑰発明者 沖 田 務 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内⑰発明者 橋 本 博 司 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内⑰発明者 向 田 可 人 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内

⑰出願人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑰代理人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明細書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 表面あらさが $0.01 \mu\text{m}$ 以上である非磁性支持体と磁性層との間にアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を分子中に2個以上有するポリウレタンを含有する中間層を設け、該層が放射線照射されていることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 前記中間層の表面あらさが $0.01 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは高密度記録に適した磁気記録媒体に関する。

〔従来技術〕

近年、開発が進められてきている高密度記録用磁気記録媒体においては磁気ヘッドと磁気テープとの間のいわゆる間隙損失を軽減させるため、磁

性層の表面性をより高度なものとすることが要求される。この目的のためには、磁性層の製造技術、すなわち磁性粒子の分散、整布、表面成形技術などの改良により磁性層の表面性を向上させることが必要であると共に、支持体の表面性を向上させることもまた必要となる。とくに、記録密度が高くなるにともない記録波長が小となることにより、摩耗損失を逃がるために磁性層を薄くする試みがなされてきている。それにより、支持体の表面性が磁性層の表面性に与える影響はますます大となつてきている。

しかしながら磁気記録媒体に使用される支持体の表面性を向上させることは下記の理由から限界がある。つまり、製膜して巻き取る工程において、フィルムの表面性が良いと搬送ローラーに対する摩擦抵抗が大となり、しばしば蛇行を起こしたり、シワが生じたりする。またフィルム間の摩擦抵抗が増大し巻き取りロールの形状にゆがみが生じたりもする。

前記の背反する問題点の解決のために、これま

でに種々の試みがなされてきている。たとえば特開昭53-109605号公報には、支持体上に熱可塑性樹脂の微粒子を突出させ、巻き取り後、磁性層形成時に溶剤にて該樹脂を溶解除去する方法が記載されている。しかしながら、この方法も溶解除去の工程を要するばかりでなく、高密度記録用磁気記録媒体としての満足すべき特性を付与するにはいたつてない。

【発明の目的】

本発明の目的は、前記の従来技術の欠点を除き、高密度記録に適する磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的はS/N又はC/Nの優れた磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、非磁性支持体との接着力の高い中間層を有する磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的は塗布適性の優れた中間層を有する磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、耐久性の優れた磁気

記録媒体を提供することにある。

【発明の構成】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、表面あらさ(Ra)が0.01μm(カットオフ0.25mm)以上である非磁性支持体と磁性層との間に、アクリロイル基またはメタクロイル基を分子中に2個以上有するポリウレタン(以下ポリウレタンアクリレートと称する)を含有し、放射線照射により重合硬化された中間層を設けることにより上記の目的が達成され、顕著な効果が得られることを見出し、本発明に致つた。

すなわち、本発明は、表面あらさが0.01μm以上である非磁性支持体と磁性層との間にポリウレタンアクリレートを含有する中間層を設け、該中間層が放射線照射されていることを特徴とする磁気記録媒体である。

また、特に、本発明の磁気記録媒体では、前記中間層の表面あらさが0.01μm以下であることが好ましい。

以下、本発明について詳述する。

本発明に使用される非磁性支持体の表面あらさは表、裏で異なるものを使用することも可能であるが、そのような支持体の調製には高度の技術を要し、また製造効率も低い。そこで本発明では表裏両面の表面あらさがほど同一に調製された支持体を主たる適用対象とするが、本発明の範囲はこれのみにとどまるものではない。

本発明に使用される支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレノ-2,6-ナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類；セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂；ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチックの他に用途に応じてアルミニウム、銅、スズ、亜鉛またはこれらを含む非磁性合金、不鏽鋼などの非磁性金属類；紙、パライタまたはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン

-ブテン共重合体などの炭素数2～10のビ-ポリオレフィン類を畠布またはラミネートした紙などである。

本発明における表面あらさとは、JIS-B6601の5項で定義される中心線平均あらさをさし、カットオフ値は0.25mmである。

本発明に使用される支持体の表面あらさは0.01μm以上、とくに0.015μm～0.5μmであることが好ましい。

支持体の裏面には走行性などの改良を目的としていわゆるパック層を設けることができる。この場合、パック層の表面あらさを0.01μm以上、好ましくは0.015μm以上とすることにより本発明の効果は同様に発揮される。

本発明の中間層に使用されるポリウレタンアクリレートは、多価アルコールと多価基酸とからなるポリエステルポリオール(ポリエステルポリエーテルポリオールを含む)、多価アルコールの直縮合あるいはアルキレンオキシドの開環、重合などによるポリエーテルポリオール等のポリオール類

をポリイソシアネートでウレタン結合し、又に末端OH基をアクリレート変またはメタクリレート変成したもので、分子中にアクリル基またはメタクリル基を分子中に2個以上有している。

多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサン1,4-ジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等がある。

多価基酸としては、フマル酸、マレイン酸、二はく酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、1ソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサン1,4-ジカルボン酸等がある。

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びこれらのアルキル置換オキシド等がある。

これらの多価アルコール、多価基酸、アルキレンオキシドから前記のようにして作られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルエーテルポリオールをポリイソシアネートでウレタン結合し、又にアクリレートまたはメタクリレート変性することによつて本発明で用いるポリウレタンアクリレートを得ることができる。

ここで用いられるポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等がある。

本発明で用いるポリウレタンアクリレート類の好ましい分子量は300以上、より好ましくは500以上、3,000以下である。

本発明によりポリウレタンアクリレートを支持体上に設け、これに放射線照射を行なつて重合硬化させて中間層を形成すると、支持体との密着性

が良好な中間層が得られ、また、表面あらさが0.01μm以上（このような表面あらさの支持体は製膜時の巻取り操作等に好ましい）の支持体を用いても表面性の良い（例えば、表面あらさが0.01μm以下）中間層を形成することができ、従つて、この上に形成する磁性層の表面性を著しく改良することができる。また、本発明による中間層を設けた場合には磁性層の磁気性も改良され、上記の表面性と相俟つて耐久性の優れ、特に高密度記録に適した磁気記録媒体を得ることができる。

本発明の中間層には、必要に応じて、塩化ビニル-塩化ビニリデン系樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリルバジエン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、樹維素樹脂、アセタール系樹脂等の熱可塑性樹脂をポリウレタンアクリレートと共に用いることができる。

本発明において使用される放射線は電子線および紫外線である。紫外線を使用する場合には前記の化合物に増感剤を添加することが好ましい。増感剤としては、特に限定されないが、紫外線照射

光源として通常使用される水銀灯の輝線スペクトルを生ずる254、313、365nmの波長において吸光係数の比較的大なるものが好ましい。その代表例としては、アセナフエノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾイリソブチルケトン、ヒドロキシメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-2ジエトキシアセトフエノン、Michlersケトンなどの芳香族ケトンが使用できる。

増感剤の混合比率は、化合物100重量部に対し0.5～20重量部、好ましくは2～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部である。

前記中間層を支持体上に設けする場合、種々の有機溶媒が必要に応じて使用できる。中間層溶液が液体である場合無溶媒でもよい。使用できる有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパンール、ブタノール等のアルコール系；酢酸メチル、酢酸

エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等があげられる。

前記中間層の厚さは放射線照射による重合硬化後の測定で0.1～2μmであることが好ましく、該層の表面あらさは0.01μm以下であることが好ましい。このためには比較的低粘度の化合物、あるいは有機溶媒の添加により低粘度に保ち塗設によるいわゆるレペリング効果をもたらすことが有効な手段の1つとなる。

電子線加速器としてはスキャニング方式、ダブルスキャニング方式あるいはカーテンピーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンピーム方式である。電子線特

性としては、加速電圧が10～1000kV、好ましくは50～300kVであり、吸収線量として0.5～2.0メガラッド好ましくは1～10メガラッドである。加速電圧が10kV以下の場合は、エネルギーの透過量が不足し1000eVを超えると重合に使われるエネルギー効率が低下し経済的でない。

吸収線量が0.5メガラッド以下では硬化反応が不充分で2.0メガラッド以上になると、硬化に使用されるエネルギー効率が低下したり、被照射体が発熱し、特にプラスティック支持体が変形するので好ましくない。

本発明の重合硬化層の上に設けられる磁性層は強磁性粉末と結合剤とを主成分とするものであつても、磁性金属薄膜であつてもよい。

本発明に適用される磁性金属薄膜の形成法は真空槽内で膜を形成する方法あるいはメンキ法によればよく、金属薄膜の形成速度の速いこと、製造工程が簡単であること、あるいは接着処理等の必要なこと等の利点を有する真空槽内で膜を形

成する方法が好ましい。真空槽内で膜を形成する方法とは希薄な気体あるいは真空中において析出させようという物質またはその化合物を蒸気あるいはイオン化した蒸気として基体となる支持体上に析出させる方法で真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相メンキ法等がこれに相当する。

さらに本発明において磁気記録層となるべき強磁性金属層としては鉄、コバルト、ニッケルその他の強磁性金属あるいはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Rh、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-Ag、Co-Ni-Na、Co-Ni-Ce、Co-Ni-Zn、Co-Ni-Cu、Co-Ni-W、Co-Ni-Re、Co-Sm-Cu等の強磁性合金を真空槽内で膜を形成する方法あるいはメンキ法によつて薄膜状に形成せしめたもので、その膜厚は磁気記録媒体として使用する場合0.05μm～2μmの範囲であり特に0.1μm～0.4μmが好ましい。

本発明の磁性層に使用される強磁性粉末、各種添加剤、有機溶媒、さらに分散・散布方式などの詳細に關しては特開昭52-108804号、同54-21804号、同54-46011号公報に記載されており必要に応じ本発明に適用できる。

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお実施例中「部」は重量部を示す。

実施例1

表面あらさ0.01μm、厚さ1.4.5μmのポリエチレンテレフタレート支持体上にブタンジオールとアシビン酸からなるポリエステルポリオールをトルエンジソシアネートでウレタン組合し、両末端をアクリレート変成したポリウレタンアクリレートA（分子量約1000）を接着し、加速電圧165kV、ビーム電流5mAで吸収線量2Mradの電子線照射を行つて中間層を形成した。硬化後の層厚は0.5μmであつた。

下記組成の磁性液をポールミルで10時間混練分散した。

Co 含有 γ - Fe_2O_3 (H_c 630 Oe, 粒子サイズ $0.4 \times 0.05 \times 0.05 \mu$)	300 部
ポリエステルポリウレタン(エナレンアジペートと2,4-トリレンジイソシアネートとの反応物、ステレン相当平均分子量約13万)	335 部
塩化ビニル併用ビニル無水マレイン酸共聚物(マレイン酸含有量3.0wt%、合度約400)	30 部
ジメチルポリシロキサン(粘度約60)	2 部
酢酸ブチル	300 部
メチルイソブチルケトン	300 部

分散後、トリイソシアネート化合物のトリメチロールプロパン付加体(分子量約760、NCO含有量13.3wt%、商品名:バイエルA.G.社製「デスマジュールL-75」)の75wt%酢酸エチル溶液を22部加え1時間高速剪断分散して磁性塗布液を調製した。得られた塗布液を前記筒の上側に乾燥後の厚さが4μmとなるよう塗設した。ついで、直流水槽中で配向処理して100℃の熱風を送つて乾燥した。乾燥後、カレンダリ

実施例3

実施例1において表面あらさ0.015μmのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様にして磁気テープサンプルNo.4を得た。

比較例2

比較例1において表面あらさ0.015μmのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は比較例1と同様にして磁気テープサンプルNo.5を得た。

実施例4

実施例1において表面あらさ0.020μmのポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様にして磁気テープサンプルNo.6を得た。

実施例5

実施例1と同様にして中間層を設けた。該層上に斜め蒸着によりCo-Ni(Ni; 20wt%)磁性膜を、1000Å厚となるよう設け、磁気テープサンプルNo.7を得た。

特開昭60-133531(5)

ング処理を施して、1/2インチ巾にスリットしてビデオ用の磁気テープサンプルNo.1を得た。

比較例1

実施例1において中間層を設けず、他は実施例1と同様に磁気テープサンプルNo.2を得た。

実施例2

実施例1におけるポリウレタンアクリレートAに代えてテトラエチレングリコールをシクロヘキサンジイソシアネートでウレタン結合させ、両末端をアクリレートで変性させたポリウレタンアクリレートB(分子量約600)を用い、下記組成の塗液を調整した。

ポリウレタンアクリレートB	95 部
ベンゾフエノン	5 部

上記塗液を実施例1と同様な支持体に塗設し、80W/cmの水銀灯で紫外線照射を行つた。塗合硬化後の厚さは0.5μmであつた。

次いで実施例1と同様に磁性層を設け、磁気テープサンプルNo.3を得た。

比較例3

実施例5において、中間層を設けず、他は実施例5と同様に磁気テープサンプルNo.8を得た。

比較例4

実施例1に於て、ポリウレタンアクリレートAの代りにエチレングリコールジアクリレートを用い実施例1と同様にしてサンプルNo.9を得た。

以上のサンプルについてビデオ感度およびS/Nを測定した。測定方法の概略を下記に示す。

ビデオ感度: VHS方式VTR(松下電産製造、商品名「NV-8800」)を使用して4MHzでの再生出力を測定した。

C/N : 3MHz および 3.5MHz の搬送波(キャリヤー)を記録し、再生したときのキャリヤーとノイズの比(S/Nに相当)を比較例1を基準(±0dB)として測定した。

結果を表に示す。

表

サンプル 名	実施例、 比較例別	支持体 表面あらさ(4)	サンプルの特徴	中間層 表面あらさ(4)	ビデオ 感度(dB)	C/N(dB)		中間層と支持 体の接着力
						於3 MHz	於3.5 MHz	
1	実施例1	0.010	中間層：ウレタンアクリレートA	0.005	+1.3	+0.5	+2.2	良
2	比較例1	0.010	中間層：なし	—	±0	±0	±0	不良
3	実施例2	0.010	中間層：ウレタンアクリレートB	0.004	+1.1	+0.5	+1.9	良
4	実施例3	0.015	中間層：ウレタンアクリレートA	0.007	+0.8	+0.6	+1.7	良
5	比較例2	0.015	中間層：なし	—	-1.0	-0.7	-1.2	不良
6	実施例4	0.020	中間層：ウレタンアクリレートA	0.008	+0.7	+0.3	+1.5	良
7	実施例5	0.010	中間層：ウレタンアクリレートA 磁性層：Co/Ni複層	0.004	+3.5	+1.5	+3.2	良
8	比較例3	0.010	中間層：なし 磁性層：Co/Ni複層	—	+2.3	+0.9	+2.2	不良
9	比較例4	0.010	中間層：エチレンジリコール ジアクリレート	0.004	+1.0	+0.2	+1.6	不良

【発明の効果】

表面より明らかなごとく、支持体の表面あらさが0.01μm以上で、かつ支持体と磁性層との間にポリウレタンアクリレートを含む中間層を設け放電線照射し該中間層の表面あらさを0.01μm以下にすることによりビデオ感度およびC/Nが著しく改良された磁気記録媒体のえられることがわかる。

代理人弁理士(8107)佐々木清隆
(ほか3名)

手続補正書

昭和59年3月5日

特許庁長官印

(特許庁長官)



1. 事件の表示

昭和58年特許願241052号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

名称(520)富士写真フィルム株式会社

4. 代理人

住所：東京都千代田区霞が関3丁目2番6号 霞が関ビル29階
霞が関ビル内郵便局 霞が関郵便49号栄光特許事務所 電話(03)9-601(代表)
氏名：弁理士(8107)佐々木清隆(ほか3名)

5. 補正命令の日付(自発)

昭和年月日(発送日+昭和年月)



6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正す。 3.5

- 明細書第4頁11行目、「致つた。」を「到づた。」と補正する。
- 明細書第7頁2行目、「アクリレート変」を「アクリレート変性」と補正する。
- 明細書第7頁3行目、「変成」を「変性」と補正する。
- 明細書第14頁10行目、「0.01」を「0.010」と補正する。
- 明細書第16頁下から2行目、「記記」を「記憶」と補正する。
- 明細書第18頁12行目、「再生出力を」のあとに「比較例1(サンプルNo2)を基準(±0.1B)として」を挿入する。